



石墨尾矿资源化利用现状

王涛, 韩士斌, 鞠成

(佳木斯大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 佳木斯 154007)

摘要: 这是一篇矿业工程领域的论文。石墨作为一种无机非金属材料在我国应用十分广泛, 而且在化工、电气等行业中也占有重要地位, 同时在国防、高技术领域有着不可取代的地位。然而, 由于石墨矿开采的同时会伴随遗留大量尾矿, 不但占用了大量的土地, 而且对生态环境造成了严重的污染。本文通过查阅大量文献资料, 对目前石墨尾矿资源化利用研究现状进行归纳, 对石墨尾矿大量堆积问题进行了探讨, 提出了有助于其资源化利用的建议。

关键词: 矿业工程; 石墨尾矿; 资源化利用; 研究现状

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.02.018

中图分类号: TD712 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 02-0111-07

引用格式: 王涛, 韩士斌, 鞠成. 石墨尾矿资源化利用现状[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(2): 111-117.

WANG Tao, HAN Shibin, JU Cheng. Research status of resource utilization of graphite tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(2): 111-117.

我国石墨资源丰富, 2021年石墨产量102.55万t, 石墨尾矿的排放量是石墨产量的10倍, 累计堆积量已超过数亿吨。石墨尾矿通常作为固体废料排至河沟或抛置于矿山附近的堤坝的尾矿库中, 成为环境污染的主要组成部分^[1]。石墨尾矿堆存需要占用大量的地表面积, 另外, 尾矿坝和废石场设置不当或者管理不严, 都会造成严重的溃坝、滑坡或泥石流事故, 使大面积的土地受到破坏, 水体遭受污染并危及人身和财产的安全^[2]。我国不同地域之间石墨矿化学组分也不尽相同, 石墨尾矿主要由残存石墨和石英等矿物组成, 其质量百分比最大的二氧化硅是以石英晶体存在, 活性低, 很难被直接利用^[3-4]。我国仍然缺乏大规模的回收利用, 导致石墨尾矿大量堆积。目前, 研究者们已经进行了残留石墨回收与提纯、矿物再回收、利用石墨尾矿制备建筑材料和功能材料等方面的研究。

1 残留石墨回收与提纯

目前, 大多数石墨企业在生产过程中只注重石墨生产效率, 多利用浮选法提纯石墨矿, 但是获得的石墨纯度不高。部分企业利用化学法提纯, 虽然石墨纯度高, 但对环境污染严重, 这导致尾矿中残留了石墨^[5]。很多研究者关注残留石墨回收与提纯。Vasumathi N等^[6]对印度东部低品位石墨矿采用常规浮选槽粗选、浮选柱再磨、浮选柱清洗的组合工艺进行了回收与提纯实验, 研究表明, 最终石墨精矿的固定碳含量为89.65%、回收率为7.44%。浮选柱处理实验结果见表1^[6]。

傅开彬等^[7]对朝鲜某隐晶质石墨矿进行了回收与提纯实验。研究结果表明, 可获得固定碳含量为87.40%、回收率为93.11%的石墨精矿。岑对等^[8]对鸡西某大鳞片石墨矿进行了回收与提纯实验, 该实验获得了粒度在+0.15 mm和-0.15 mm两种石墨精矿, 固定碳含量分别在90.64%、95.44%,

收稿日期: 2023-03-16

基金项目: 佳木斯大学博士专项科研基金启动项目《废弃石墨尾矿制备硅铝酸盐聚合材料的应用基础及性能变化机制研究》(JMSUBZ2021-04)

作者简介: 王涛 (1971-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向石墨尾矿综合利用。

回收率分别为 16.73%、77.42%。张帅等^[9]对黑龙江某片麻岩鳞片石墨矿采用一次粗选一次扫选、粗精矿八次再磨八次精选的阶段磨浮工艺,使原矿从总固定碳含量为 8.03% 提升到精矿固定碳品位为 90.53%,其中精矿固定碳回收率为 94.07%。针对以上对不同地域石墨矿的提纯存在着可靠的研究数据,也足以支撑现在绝大多数企业选择某种方式开采石墨,但伴随着生产成本的提升,以上研究成果是否能够真正应用到企业的实际生产中,仍是我国石墨矿资源高效利用的核心问题。

表 1 浮选柱处理实验结果
Table 1 Test results of flotation column treatment

名称	回收率/%	灰分/%	分布率/%
最终石墨精矿	7.44	6.00	0.51
三级选别石墨精矿	1.60	25.69	0.47
二级选别石墨精矿	1.80	45.86	0.94
一级选别石墨精矿	9.60	93.91	10.27
石墨尾矿	79.56	96.88	87.81

2 矿物再回收

石墨尾矿中主要矿物是石英、绢云母、磁铁矿、方解石、五氧化二钒等矿物^[10]。可浮性是实现石墨尾矿中绢云母回收的明显特性,且多为鳞片状细粒产出。HF 可以破坏石墨尾矿中含钒硅酸盐矿物的晶体结构,将低价钒转化成易溶于酸的高价钒,故可直接通过酸浸法提取钒。目前一些研究者在回收绢云母和提取钒两方面已开展了相关工作。

2.1 回收绢云母

绢云母是一种应用广泛的非金属材料,可以代替白炭黑用于橡胶填料,也可以添加到塑料制品、纸制品、化妆品、陶瓷等材料中,因此从石墨尾矿中回收绢云母具有可观的经济价值。刘淑贤等^[11]利用 1 次粗选与 3 次精选的浮选工艺,得到了含量 71.38%、回收率 30.37% 的绢云母精矿。李凤^[12]将石墨浮选产生的一次尾矿采用重选脱泥、除铁沉砂、浮选回收的方式得到了回收率为 78.77% 的绢云母精矿。此外,罗立群等^[13]对江西金尾矿进行了绢云母提取研究,该金尾矿中 SiO_2 、 Al_2O_3 分别为 62.21% 和 13.54%、残余矿物主要为石英、绢云母和方解石,其矿物类别和含量与石墨尾矿成分都十分相近,具有一定的参考

价值,研究表明,采用动态分级预富集、后浮选提质工艺流程。经一粗二精一扫浮选工艺,可得产率为 11.61% 的绢云母精矿,达到了绢云母粉中 MCA-1 级别标准。

2.2 提取钒

钒是一种具有耐高温性能的战略金属,因此,从尾矿中提取钒,具有重大意义^[14]。欧阳志军^[15]针对江西石墨尾矿,经过 1 次粗选 1 次精选、精粗选尾矿合并扫选、再返回精选的工艺流程,获得了氧化钒 (V_2O_5) 品位为 0.79%、回收率为 62.04% 的云母精矿。张曦月^[16]等采用分步化学提取法对四川旺苍含钒石墨矿进行了钒的赋存状态研究,研究表明,石墨矿 90% 以上的钒以三价和四价类质同象的方式赋存于硅酸盐矿物中,此外有少量的钒赋存于有机质和铁氧化物中。张莉莉等^[17]对莫桑比克某含钒石墨矿进行了工艺矿物学研究,结果表明,原石墨矿石中 V_2O_5 含量为 0.64%,石墨尾矿样品中 V_2O_5 含量为 0.71%,钒主要赋存于褐铁矿、黏土和氧化钛矿物中。从石墨尾矿的铁钛矿物和黏土中回收钒, V_2O_5 理论品位为 4.08%,理论回收率为 95%。若不回收黏土 V_2O_5 理论品位为 8.64%,理论回收率为 68%。王文齐等^[18]对石墨尾矿在 pH 值为 2.5 的浮选条件下,经“1 次磨矿、1 次粗选、2 次精选”工艺流程,获得了 V_2O_5 品位为 0.546%、回收率为 33.71% 的云母精矿。

以上研究表明,从石墨尾矿中回收绢云母当前效率较高的流程是采用动态分级预富集、后浮选提质的工艺方式。而石墨尾矿中钒元素主要赋存于褐铁矿、黏土和氧化钛矿物中,对应回收钒的工艺不尽相同,都是从传统提钒工艺的基础上发展而来。这些工艺存在的缺点是回收成本高以及回收过程产生二次污染等。此外,从石墨尾矿中提取钒回收率低、工艺流程较长、浸出液成分复杂导致后续提取钒有较大困难,又因为 HF 属于危险品,对设备材质以及工厂安全处理设施也存在较高要求。故目前不存在相关高效的工艺流程。

3 石墨尾矿在建筑材料中的应用

石墨尾矿出现堆积问题的根本原因在于没能实现大规模的资源化利用。只有应用在建筑材料领域,才能解决石墨尾矿大量堆积的问题。研究

者在墙体材料、路基材料、混凝土材料等方面开展了相关研究，部分研究成果可以实现掺量大、掺杂比例高的目标。

3.1 制备墙体材料

低成本优质的墙体材料对建筑工程降本增效具有重要作用。陈宝海^[19]以萝北县石墨尾矿（用量40%~45%）为主要原料，利用粘土、煤泥、水，在970~1070℃温度范围内，保温养护300 min的条件下，制备出达到国家标准GB5101-2003中MU15以上要求的烧结砖。

徐晓虹^[20]利用石墨尾矿（60%~70%）、页岩粉、赤泥粉、高岭土粉、高温熔剂粉等材料，在1080~1120℃范围内烧结6~10 h，制成石墨尾矿质量占比达55%的陶瓷仿古砖。程飞飞等^[21]以石墨尾矿、高岭土、长石（成分比例为55:25:20）为原料，经半干法成型、105℃干燥后，1120℃煅烧90 min，制备出满足GB/T 4100-2015标准的陶瓷砖。杨中喜等^[22]利用固化技术在石墨尾矿里加入少量固化剂和普通硅酸盐水泥熟料，通过一定的物理、化学反应，经过加压或者挤压成型，在简单的养护下，制成强度和耐久性均符合国家标准的免烧砖。

3.2 制备路基材料

近年来，路基用石料、河砂、矿砂等自然资源开采受到了国家严格限制，急需一种新型环保替代材料，石墨尾矿恰恰符合路基制备条件。

房建果^[23]验证了石墨尾矿掺杂水泥用作高速公路底基层的可行性。研究表明，尾矿质量分数掺量在6%时，可作为水泥稳定最终方案。在山东省潍坊-莱阳高速路段石墨尾矿填筑路基的基础上，毛洪录^[24]提出了施工压实控制的标准。水泥稳定石墨尾矿饱水后，抗冻系数为0.89、不饱水抗冻系数为1.06，适宜用作高速公路底基层。王丽娜等^[25]利用石墨尾矿代替天然砂、普通硅酸盐水泥（32.5R）作为胶凝材料，制备出符合相关国家标准的彩色路面砖。

3.3 制备水泥混凝土材料

石墨尾矿主要成分是硅酸盐氧化物，一些研究者已经将其应用于混凝土的制备。高东^[26]利用石墨尾矿、水泥、水等制备出泡沫混凝土，该混凝土石墨尾矿用量为60%时，导热系数小于0.21 W/(m·K)，力学强度满足要求，抗冻性达到严寒地

区的F50指标。Yanzhou Peng等^[27]以石墨尾矿、水泥、生石灰、磷石膏、发泡剂为原料，制备出蒸压加气混凝土。

Hongbo Liu等^[28-29]不仅利用石墨尾矿制备导电混凝土，还以石墨尾矿和钢纤维为原料制备了环保型钢纤维增强混凝土，得出结论石墨尾矿质量分数在30%时电阻率较佳。

WangZ R等^[30]研究了在不同冻融循环条件下石墨尾矿水泥砂浆的综合性能，石墨尾矿添加量为20%时能显著提升水泥基材料的抗冻性能。刘洪波等^[31]研究了石墨尾矿混凝土电阻率与力学参数的相关性。结果表明，在养护初期，抗压强度随养护龄期的增大而增大，达较大值后，随着养护龄期的增加抗压强度趋于稳定，并建立了二者关系的数学模型见公式（1）：

$$f_{cu} = 28.63 - 25.62e^{81.41R_m + 59.87p} \quad (1)$$

郭金秋^[32]用机械热活化的方法，分别在550、650、750℃的温度条件下对石墨尾矿混凝土电阻率进行了测试。并建立了两者数学模型，见公式（2），该公式可以为无损检测早期石墨尾矿混凝土电阻率，并预测对应龄期抗压强度。

$$S = 0.23451\rho^{0.4631} \quad (2)$$

Jing Xue^[33]在4~32 V外加电压下测量了养护龄期在3~180 d的石墨尾矿混凝土（GTC）的电阻率，并与普通混凝土（OPC）的电阻率进行了比较。图1为两种混凝土电阻率随养护龄期线性拟合图，得出结论随着养护龄期的增加，石墨尾矿掺杂可以提高混凝土电阻率。

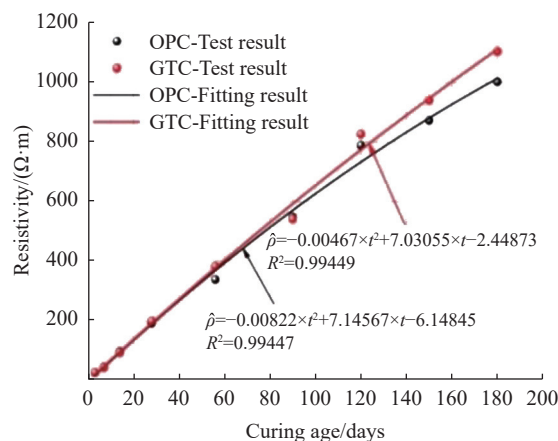


图1 OPC与GTC混凝土电阻率随养护龄期线性拟合变化^[32]

Fig.1 Variation of OPC and GTC concrete resistivity with age of curing linear fit

部分研究者还探究了石墨尾矿取代率对混凝土性能的影响,冯博雅等^[34]研究了不同石墨尾矿取代率下的钢筋混凝土梁正截面抗弯性能。陈真等^[35]探究了不同石墨尾矿替代率且混凝土在不同加载速率作用下的断裂性能变化规律。何善能等^[36]探讨了在石墨尾矿在不同掺量下对混凝土结构耐久性、抗渗性、收缩性、受氯离子侵蚀性的影响,结果表明,随着石墨尾矿掺量的不断增大,改良混凝土的相对渗透系数呈现先增大后减小的变化趋势,当石墨掺入量超过 30% 时,改良混凝土的抗渗性能出现下降。

以上研究表明,目前我国建筑材料领域以石墨尾矿为原料的产业化实际应用并不广泛。伴随石墨尾矿掺杂量的提升,性能呈现下降趋势,但在一定比例范围内掺杂,仍然可以达到相关行业对产品要求。石墨尾矿制备水泥混凝土材料多集中在宏观力学性能方面,目前对微观形貌、孔结构特征等研究均未有开展。

4 利用石墨尾矿制备功能材料

部分研究者利用石墨尾矿制备出具有实际应用价值的功能材料。

透水砖是用矿山尾矿和废渣制备出的一种路面砖,在众多领域得到应用。王允威^[37-38]以磷渣为主要原料,掺加 6% 的石墨尾矿,制备出透水材料,他又以石墨尾矿为主要原料,水泥、石灰、粉煤灰、矿渣粉、脱硫石膏等固体废物为胶凝材料制备出低温陶瓷透水材料,该材料在尾矿掺量达 25% 时,材料抗压强度基本达到 30 MPa,透水速率为 6×10^{-3} mm/s。

彭寿^[39]研制了一种由石墨尾矿掺杂的低温共烧陶瓷助剂。王哲飞等^[40]研制了一种石墨尾矿基微波介质陶瓷材料。海韵^[41]将石墨尾矿回收的复合粉体进行研磨、改性,之后用作橡胶填料,石墨尾矿粉体与导电炭黑配比 3:1 条件下,制备出了力学和电学性能良好的导电橡胶复合材料。Yulong Fu 等^[42]用焦煤和石墨尾矿共热解的方法制备了复合阳极,通过氧化石墨尾矿、焦煤和沥青的共热解,改善了复合阳极的各向同性,提高了阳极的锂离子传输效率和循环稳定性。

以上研究成果不仅在石墨尾矿掺杂做功能材料领域奠定了基础而且也今后代替某种功能材

料寻找到了可能性。因此对石墨尾矿制备功能材料的研究和应用或许将成为未来发展的主要趋势。

5 结 论

(1) 纵观近 20 年国内外石墨尾矿综合利用研究成果与进展,石墨尾矿资源化利用研究成果主要集中在残留石墨回收与提纯、矿物再回收、制备建筑材料和功能材料等四大方面。由于缺乏大规模的资源化利用和工业化生产,导致了石墨尾矿的大量堆积。

(2) 解决石墨尾矿堆积问题,关键在于能否找出一种大比例掺杂尾矿的解决方案。石墨尾矿中 SiO_2 含量较多,在 55%~65% 左右。理论上能够利用石墨尾矿作为硅源材料打开突破口,产生出应用在建筑材料领域且具有实际效益的应用成果,这不仅能解决大气与河流污染、土地占用以及溃坝等安全隐患问题,而且还能为城市带来经济价值。

(3) 日前我国要迈入建设社会主义现代化国家,基础设施规模将长期处于较高水平,在建筑材料领域具备巨大的市场空间。石墨尾矿掺杂类产品目前仍急需做到因地制宜,考查我国当地城市发展需求,进一步降低石墨尾矿运输成本,在能解决当地问题基础上实现企业产业的深度合作。这是解决石墨尾矿堆积、资源浪费现象真正的关键。

参考文献:

- [1] 汤优优,喻连香,陈雄.重介质选矿技术在处理有色金属矿和非金属矿的研究现状及展望[J].矿产综合利用,2021(4):118-124.
- TANG Y Y, YU L X, CHEN X. Research status and prospects of heavy medium beneficiation technology in treating non-ferrous and non-metallic ores[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(4):118-124.
- [2] 黑龙江省萝北县石墨园区环境违法违规问题突出.生态破坏严重[J].中国环境监察,2021(12):25-26.
- Heilongjiang Province Luobei County graphite park environmental violations prominent problems[J]. China Environmental Supervision, 2021(12):25-26.
- [3] 刘树永,韩百岁,陈中航,等.中低品位磷矿浮选药剂研究现状与展望[J].矿产综合利用,2021(6):91-100.

- LIU S Y, HAN B S, CHEN Z H, et al. Current status and prospects of the research on flotation reagent for medium and low grade phosphorite ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(6):91-100.
- [4] 李栋学, 张弛, 丛昕戎, 等. 高温活化石墨尾矿对水泥砂浆力学性能的影响[J]. *建设科技*, 2020(23):93-97.
- LI D X, ZHANG C, CONG X Y, et al. Effect of high temperature activated graphite tailings on mechanical properties of cement mortar[J]. *Construction Science and Technology*, 2020(23):93-97.
- [5] 李磊, 魏旭, 遇祯, 等. 安徽省凤阳县焦台陈含金石墨矿物质组份研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):126-130.
- LI L, WEI X, YU Z, et al. Study on the mineral composition of gold-bearing graphite in Jiaotaichen, Fengyang county, Anhui province[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):126-130.
- [6] Vasumathi N, Kumar T V V, Ratchambigai S, et al. Flotation studies on low grade graphite ore from eastern India[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2015, 25(3):415-420.
- [7] 傅开彬, 徐信, 侯普尧, 等. 朝鲜某隐晶质石墨工艺矿物学及可浮性研究[J]. *金属矿山*, 2021(3):148-152.
- FU K B, XU X, HOU P Y, et al. Study on process mineralogy and floatability of a cryptocrystalline graphite from DPR Korea[J]. *Metal Mine*, 2021(3):148-152.
- [8] 岑对对, 张韬, 于阳辉, 等. 黑龙江某石墨矿石大鳞片石墨回收及提纯实验研究[J]. *金属矿山*, 2018(6):89-93.
- CEN D D, ZHANG T, YU Y H, et al. Experimental study on recovery and purification of large flake graphite from a graphite ore in Heilongjiang[J]. *Metal Mine*, 2018(6):89-93.
- [9] 张帅, 李亚, 牛艳萍, 等. 某片麻岩鳞片石墨矿浮选实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2022(2):111-115.
- ZHANG S, LI Y, NIU Y P, et al. Flotation test of a gneiss scale graphite ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(2):111-115.
- [10] 刘淑贤, 徐平安, 苏严, 等. 河北某地细粒石墨矿工艺矿物学及选矿工艺研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(1):157-165.
- LIU S X, XU P A, SU Y, et al. Study on process mineralogy and concentrating of the graphite ore in Heibei[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(1):157-165.
- [11] 刘淑贤, 魏少波. 从石墨尾矿中回收绢云母的实验研究[J]. *中国矿业*, 2013, 22(7):97-100.
- LIU S X, WEI S B. Experimental study on recovery of sericite from graphite tailings[J]. *China Mining*, 2013, 22(7):97-100.
- [12] 李凤. 石墨尾矿中回收石墨和绢云母的选矿工艺研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2014.
- LI F. Study on beneficiation technology of graphite and sericite recovered from graphite tailings [D]. Beijing: Beijing General Research Institute of Non-ferrous Metals, 2014.
- [13] 罗立群, 张晓雪, 林永峰, 等. 江西金尾矿资源的性质与绢云母提取研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(3):1-8.
- LUO L Q, ZHANG X X, LIN Y F, et al. Properties of gold tailing and sericite separation from gold tailing in Jiangxi Province[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(3):1-8.
- [14] 徐正震, 梁精龙, 李慧, 等. 含钒废弃物中钒的回收研究现状及展望[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):8-13.
- XU Z Z, LIANG J L, LI H, et al. Research status and prospects of vanadium recovery in vanadium containing wastes[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):8-13.
- [15] 欧阳志军. 江西某石墨矿石综合回收石墨和钒实验研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
- OUYANG Z J. Experimental study on comprehensive recovery of graphite and vanadium from a graphite ore in Jiangxi [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2016.
- [16] 张曦月, 孙红娟, 彭同江, 等. 旺苍含钒石墨矿的工艺矿物学及钒的赋存状态研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):136-142.
- ZHANG X Y, SUN H J, PENG T J, et al. Study on the mineralogical study of graphite and the occurrence state of vanadium in Wangcang graphite in Sichuan province[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):136-142.
- [17] 张莉莉, 李波, 李美荣, 等. 莫桑比克某含钒石墨矿工艺矿物学研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(5):110-114.
- ZHANG L L, LI B, LI M R, et al. Processing mineralogy of a vanadium-bearing graphite ore from Mozambique[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(5):110-114.
- [18] 王文齐, 文贵强, 李玉峰, 等. 某石墨尾矿回收钒实验研究[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2020(6):30-33.
- WANG W Q, WEN G Q, LI Y F, et al. Experimental study on recovery of vanadium from graphite tailings[J]. *China Non-Metallic Ore Industry Guide*, 2020(6):30-33.
- [19] 陈宝海. 利用黑龙江萝北云山石墨尾矿制备烧结砖的工艺与机理研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2012.
- CHEN B H. Study on technology and mechanism of sintering brick from Yunshan graphite tailings of Luobei, Heilongjiang [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2012.
- [20] 徐晓虹, 金昊, 吴建锋, 等. 一种利用石墨尾矿制备陶瓷仿古砖的方法: ZL201910042607.9[P]. 2019.04. 16.

- XU X H, JIN H, WU J F, et al. A method of preparing ceramic antique tiles using graphite tailings: ZL201910042607.9[P]. 2019.04. 16.
- [21] 程飞飞, 于阳辉, 张韬. 利用石墨尾矿制备陶瓷砖的实验研究[J]. *非金属矿*, 2020, 43(4):62-64.
- CHENG F F, YU Y H, ZHANG T. Experimental study on preparation of ceramic bricks from graphite tailings[J]. *Non-metallic Mines*, 2020, 43(4):62-64.
- [22] 杨中喜, 岳云龙, 陶文宏, 等. 利用固化技术研制石墨尾矿墙体材料[J]. *河南建材*, 2001, 3(2):13-14.
- YANG Z X, YUE Y L, TAO W H, et al. Development of graphite tailings wall material by solidification technology[J]. *Henan Building Materials*, 2001, 3(2):13-14.
- [23] 房建果, 姚占勇, 苏公灿, 等. 石墨尾矿用作高速公路底基层[J]. *山东大学学报*, 2003(5):562-567.
- FANG J G, YAO Z Y, SU G C, et al. Graphite tailings used as expressway base[J]. *Journal of Shandong University*, 2003(5):562-567.
- [24] 毛洪录, 赵东江, 赵军, 等. 石墨矿渣在高速公路底基层中应用[J]. *辽宁工程技术大学学报*, 2005(2):202-204.
- MAO H L, ZHAO D J, ZHAO J, et al. Application of graphite slag in expressway base[J]. *Journal of Liaoning Technical University*, 2005(2):202-204.
- [25] 王丽娜, 申保磊. 石墨尾矿制备路面砖面层的实验研究[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2012(5):24-27.
- WANG L N, SHEN B L. Experimental study on preparation of pavement brick with graphite tailings[J]. *China Non-Metallic Ore Industry Guide*, 2012(5):24-27.
- [26] 高东, 赵海涛, 仲伟程. 大掺量石墨尾矿绿色泡沫混凝土的研究[J]. *散装水泥*, 2022(3):181-184.
- GAO D, ZHAO H T, ZHONG W C. Study on green foamed concrete with large graphite tailings[J]. *Bulk Cement*, 2022(3):181-184.
- [27] Peng Y, Liu Y, Zhan B, et al. Preparation of autoclaved aerated concrete by using graphite tailings as an alternative silica source[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 26(8):129-135.
- [28] Hongbo Liu, Kun Liu, Zhu Lan, et al. Mechanical and electrical characteristics of graphite tailing concrete[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2018, 7(5): 120-129.
- [29] Liu H, Duan H, Gao H, et al. Graphite tailings' effects on mechanical and physical properties of eco-efficient steel fiber-reinforced concrete[J]. *Buildings*, 2022, 12(5):509-516.
- [30] Wang Z R, Li B, Liu H B, et al. Degradation characteristics of graphite tailings cement mortar subjected to freeze-thaw cycles[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 23(4): 117-125.
- [31] 刘洪波, 李兴, 佟瑶, 等. 石墨尾矿碳纤维混凝土电阻率与力学参数的相关性研究[J]. *黑龙江大学学报*, 2020, 11(2):11-15.
- LIU H B, LI X, TONG Y, et al. Study on the correlation between electrical resistivity and mechanical parameters of carbon fiber concrete with graphite tailings[J]. *Journal of Engineering of Heilongjiang University*, 2020, 11(2):11-15.
- [32] 郭金秋. 微波养护对含石墨尾矿混凝土早期性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- GUO J Q. The effect of microwave curing on the early performance of graphite containing tailings concrete [D]. Harbin: Harbin University of Technology, 2020.
- [33] Xue J, Wang X, Wang Z, et al. Investigations on influencing factors of resistivity measurement for graphite tailings concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 12(3):104-112.
- [34] 冯博雅, 夏洪春, 朱训国, 等. 石墨尾矿砂混凝土梁抗弯性能实验研究[J]. *西安理工大学学报*, 2022, 38(2):279-286.
- FENG B Y, XIA H C, ZHU X G, et al. Experimental study on flexural performance of graphite tailings concrete beams[J]. *Journal of Xi'an University of Technology*, 2022, 38(2):279-286.
- [35] 陈真, 陈松, 刘猛锐, 等. 不同替代率石墨尾矿砂混凝土断裂实验[J]. *科学技术与工程*, 2021, 21(22):9541-9548.
- CHEN Z, CHEN S, LIU M R, et al. Fracture test of concrete with different substitution rates of graphite tailings[J]. *Science and Engineering*, 2021, 21(22):9541-9548.
- [36] 何善能, 秦毅. 石墨尾矿混凝土耐久性与抗氯离子侵蚀性研究[J]. *金属矿山*, 2022(6):225-229.
- HE S N, QIN Y. Study on durability and chloride ion resistance of graphite tailings concrete[J]. *Metal Mines*, 2022(6):225-229.
- [37] 王允威, 魏弦, 邹敏. 工业废渣制备透水材料工艺的研究[J]. *广东建材*, 2017, 33(12):3-7.
- WANG Y W, WEI X, ZOU M. Research on the process of preparing permeable materials from industrial waste residue[J]. *Guangdong Building Materials*, 2017, 33(12):3-7.
- [38] 王允威, 魏弦, 马光强. 工艺参数对石墨尾矿透水材料性能影响的研究[J]. *福建建材*, 2018(1):5-7.
- WANG Y W, WEI X, MA G Q. Research on the influence of process parameters on the performance of graphite tailings permeable materials[J]. *Fujian Building Materials*, 2018(1):5-7.
- [39] 彭寿, 任东风, 文贵强, 等. 一种石墨尾矿的利用方法: ZL202011467108.3[P]. 2021.03. 19.
- PENG S, REN D F, WEN G Q, et al. A method for utilizing

graphite tailings: ZL202011467108 3[P]. 2021.03. 19.

[40] 王哲飞, 潘卫, 于阳辉, 等. 一种石墨尾矿基微波介质陶瓷材料及其制备方法: ZL202110436475. 5[P]. 2021.07. 16

WANG Z F, PAN W, YU Y H, et al. A graphite tailings based microwave dielectric ceramic material and its preparation method: ZL202110436475 5[P]. 2021.07. 16.

[41] 海韵. 黑龙江萝北石墨尾矿的工艺矿物学研究及其在导

电橡胶中的应用[D]. 北京: 中国地质大学, 2015.

HAI Y. Study on process mineralogy of graphite tailings from Luobei, Heilongjiang Province and its application in conductive rubber [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2015.

[42] Fu Y, Jin Y, Ma J, et al. Lithium-ion transfer strengthened by graphite tailings and coking coal for high-rate performance anode[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 22(5):136-145.

Research Status of Resource Utilization of Graphite Tailings

WANG Tao, HAN Shibin, JU Cheng

(School of Materials Science and Engineering, Jiamusi University, Jiamusi 154007, Heilongjiang, China)

Abstract: This is an article in the field of mining engineering. Graphite is an inorganic nonmetallic material widely used in China, and it also plays an important role in chemical industry, electrical industry, national defense and high-tech fields. Graphite mining will produce a large number of tailings, it not only occupies a lot of land but also causes serious pollution to the ecological environment. By consulting a large number of documents, the current research status of graphite tailings resource utilization is summarized in this paper, and the problem of massive accumulation of graphite tailings is discussed, and some suggestions are put forward to help its resource utilization.

Keywords: Mining engineering; Graphite tailings; Resource utilization; Research status

////////////////////////////////////
(上接第 104 页)

C-CNF Surface Modified Tourmaline and its Dispersion Stability

PANG Baobao, HU Yingmo, ZHANG Zhen, CUI Kui, WU Shasha, GUO Sufang

(School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes, National Laboratory of Mineral Materials, Beijing 100083, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. Tourmaline has been widely used for its spontaneous polarity, pyroelectric effect, far-infrared radiation and negative-ion release effect. In order to increase its stability in water-based coatings and improve its performance in water-based coatings, in this work, the surface modification of tourmaline with carboxylated nanocellulose (C-CNF) was studied and optimized. The test results show that the performance of modified tourmaline was optimal while the addition of C-CNF was 2 g, solid-to-liquid ratio 1:5, and reacted 2h at 50 °C, its turbidity reached 1361 ntu, contact angle to 53°. It was found that C-CNF was successfully grafted to the tourmaline surface by means of characterization of the modified tourmaline, and the dispersion of the modified tourmaline in the aqueous medium was better improved.

Keywords: Mineral processing engineering; Tourmaline; Surface modification; Carboxylated nanoflulose; Dispersing stability